

стационарном режиме. Из табл. 1 видно, что над Pt дегидрогенизация возрастает с повышением температуры, и максимальный процент дегидрогенизации составляет 90,5 при 323°. Как показывает рис. 1, дегидрогенизация подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации находится в среднем равной 11500 кал/мол. Из табл. 1 видно также,

Таблица 1
Каталитическая дегидрогенизация 1-диэтиламино-4-аминопентана

№ оп. п/л.	Т. реакц., °С	Скорость пропуск. амина, мл/мин	Пропущ. амина при стац. режиме, мл	Выделилось H ₂		Выделилось NH ₃		$n_D^{17,5}$ катализатора	Примечания
				мл NTP на 1 мл исх. амина	мол. % H ₂ на пропущ. амин	в г	мол. % NH ₃ на пропущ. амин		
Над Pt-катализатором									
1	263	0,20	4,00	53,8	45,5	—	—	1,4545	
2	254	0,20	5,00	33,9	28,6	0,0678	15,0	1,4431	
3	259	0,20	5,00	32,6	27,5	0,0640	14,3	1,4513	
4	282	0,20	3,20	49,3	41,6	0,0366	12,6	1,4477	
5	303	0,20	3,20	56,9	48,5	0,0378	13,1	1,4527	
6	309	0,60	5,40	29,3	24,8	—	—	1,4534	
7	323	0,20	2,20	107,0	90,5	0,0372	18,8	1,4723	Без регенерации После рег. в теч. 7 ч.
8	317	0,50	4,50	60,3	50,9	0,0344	6,4	1,4591	
9	303	0,20	1,80	83,4	70,4	—	—	1,4654	
10	305	0,60	5,40	36,9	31,2	0,0192	4,0	1,4501	
Над Pd-катализатором									
1	244	0,20	2,20	61,2	51,2	0,0238	12,0	1,4505	
2	259	0,00	2,20	25,6	21,6	0,00	0,0	1,4476	
3	283	0,20	2,20	33,6	32,7	0,00	0,0	1,4493	
4	303	0,20	2,20	53,1	49,1	0,00	0,0	1,4514	
5	322	0,20	2,20	77,2	65,3	0,00	0,0	1,4552	
6	259	0,20	2,20	20,6	17,1	0,00	0,0	1,4467	До регенерации После регенерации
7	259	0,20	2,20	32,7	27,6	0,00	0,0	1,4483	
8	290	0,20	2,60	49,6	41,8	0,00	0,0	1,4554	
9	320	0,20	3,80	83,0	70,0	0,00	0,0	—	
Над Cu-катализатором									
1	285	0,20	5,90	28,8	25,3	0,0314	5,9	1,4493	
2	300	0,20	5,00	36,2	30,5	0,0189	4,2	1,4506	
3	325	0,20	4,00	39,1	33,0	0,0134	3,7	1,4482	
4	267	0,20	3,20	18,4	15,5	—	—	—	
5	304	0,20	3,80	28,9	24,5	—	—	—	

что с повышением температуры и уменьшением объемной скорости растет количество образовавшегося аммиака, которое в исследованных условиях не превышает, однако, 20%. Над Pd (табл. 1) дегидрогенизация протекает гладко, и аммиака совсем не образуется, кроме первого опыта, который во всех случаях отличается от прочих. Данные тоже подчиняются закону Аррениуса (рис. 2); энергия активации составляет приблизительно 10500 кал/мол. В табл. 1 указаны также данные, полученные с Cu. Дегидрогенизация проходит слабее, чем с Pt и Pd, активность падает, уравнение Аррениуса не соблюдается (рис. 3). Осложнения, повидимому, объясняются образованием продуктов конденсации, постепенно отравляющих катализатор.

Исследование конденсатов, соединенных от опытов с Pd, дало следующее. При разгонке 30 мл конденсата с дефлегматором Вигрэ при атмосферном давлении получено (см. табл. 2 на стр. 268).

Практическое отсутствие вышекипящих фракций, так же как и отсутствие выделения NH_3 , говорит о том, что реакции II и III над Pd не происходят. I фракция, показавшая т. кип. $37-57^\circ$, $d_4^{20} = 0,7564$, $n_D^{20} = 1,4078$ и N 18,6%, содержит диэтиламин, свойства которого (11): т. кип. 53° , $d_4^{20} = 0,712$, $n_D^{20} = 1,3879$ и N 19,2%, близки к свойствам I фракции. Как и диэтиламин, I фракция горит и с CO_2 дает белый

Таблица 2

№ фракции	Т. кип., °С	Объем фракции, мл	% фракций (объемн.)
I	37—57	1,0	3,3
II	57—80	1,4	4,7
III	80—100	2,8	9,3
IV	100—175	3,7	12,3
V	175—195	19,0	63,5
Остаток и потери		2,1	7,0

кристаллический осадок, расплывающийся на воздухе. II и III фракции, повидимому, содержат 4-аминопентен-1 (т. кип. 85° (12)), образовавшийся по уравнению V, и продукты его превращения — 2-аминопентан (т. кип. 90° (12)) и соответствующие имины.

V фракция, с запахом, отличным от исходного вещества, должна была содержать, наряду с непрореагировавшим веществом, главную массу образовавшегося кетимина. Последний был доказан следующими качественными реакциями. При гидролизе разбавленной (1:3) соля-

ной кислотой на холоду сразу выделялся второй слой кетона, растворяющегося в избытке кислоты с образованием соли третичного амина. Полученный таким образом кетон экстрагировался эфиром, эфирная вытяжка сушилась поташом, растворитель отгонялся и оставшийся кетон перегонялся; конец кипения 205° . Известно, что 1-диэтиламинопентанон-(4) кипит при $200-205^\circ$. Прибавление к V фракции разбавленной щелочи тоже вызывает гидролиз. Исходное вещество ни с разбавленной кислотой, ни с разбавленной щелочью не гидролизуется.

С азотистой кислотой V фракция образует желто-оранжевое масло, извлекаемое эфиром, тогда как исходное вещество с азотистой кислотой не дает второго слоя, хотя и реагирует, разогреваясь, очевидно, образуя соответствующий вторичный спирт.

Окончательно наличие кетимина в трижды перегнанной V фракции было установлено при помощи комбинационного рассеяния света по наличию линии 1655 см^{-1} , характерной для связи $\text{C}=\text{N}$, и отсутствовавшей в исходном веществе.

За проведение исследования по методу комбинационного рассеяния света в Институте органической химии АН СССР приносим искреннюю благодарность М. И. Батуеву.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Изобр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, М. — Л., 2, 62, 1941. ² J. P. Wibaut et J. Overhof, Rec. trav. chim. du Pays Bas, 47, 935 (1928). ³ Н. Д. Зелинский и Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 1, 1 (1931). ⁴ А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 936 (1929). ⁵ M. Ehrenstein u. W. Bunge, Ber., 67, 1715 (1934). 1932, ⁶ A. Mailhe, Ann. Chim., 13, 183 (1920). ⁷ П. Сабатье, Катализ в орг. хим., Л., стр. 166. ⁸ С. Mouren et G. Mignonas, Ann. Chim., 14, 322 (1922). ⁹ J. Braun, G. Bleissing, U. F. Zobel, Ber., 56, 1988 (1923). ¹⁰ А. А. Баландин и Н. А. Васюнина, ДАН, 52, 139 (1946). ¹¹ Beilstein, Handb. organ. Chem., 4, 95, 1:22. ¹² Beilstein, Handb. organ. Chem., 4, 222, 177, 1922.